

19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

11) N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 669 918

21) N° d'enregistrement national :

90 15144

51) Int Cl⁸ : C 04 B 7/32, 12/00

12)

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22) Date de dépôt : 04.12.90.

30) Priorité :

71) Demandeur(s) : DAVIDOVITS Joseph — FR.

72) Inventeur(s) : DAVIDOVITS Joseph.

43) Date de la mise à disposition du public de la
demande : 05.06.92 Bulletin 92/23.

56) Liste des documents cités dans le rapport de
recherche : *Le rapport de recherche n'a pas été
établi à la date de publication de la demande.*

60) Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

73) Titulaire(s) :

74) Mandataire :

54) Procédé d'obtention d'un ciment géopolymère, sans émanation de gaz carbonique CO₂ et produits obtenus
par ce procédé.

57) Le procédé décrit dans l'invention permet l'obtention
d'un ciment géopolymère dont la fabrication s'effectue sans
émanation de gaz CO₂ rejeté dans l'atmosphère et partici-
pant à l'effet de serre du climat de la terre. Le procédé de
préparation inclut les trois éléments réactifs suivants:

a) un oxyde aluminosilicate {9
[Si₂O₅Al₂O₇].[Si₂O₅Al₂(OH)₂], ou pour simplifier dans ce
qui suit (Si₂O₅Al₂O₇)^{IV-V}, ayant le cation Al en coordination
(IV-V) comme déterminé par le spectre d'analyse en
Résonance Magnétique Nucléaire MAS-NMR pour ²⁷Al;
b) une melilite alcaline de sodium et/ou de potassium



c) une melilite de calcium Ca₂[(Mg, Fe²⁺, AlSi)₃O₇].

Pendant l'activation alcaline du dit ciment, il se forme in-
situ un disilicate alcalin, de sodium et/ou de potassium,
(Na₂, K)₂(H₃SiO₄)₂ et un disilicate de calcium Ca(H₃SiO₄)₂, de
tel sorte que les rapports molaires entre les éléments réac-
tifs soient égaux ou compris entre

$$[(\text{Na}_2, \text{K}_2)(\text{H}_3\text{SiO}_4)_2] / (\text{Si}_2\text{O}_5\text{Al}_2\text{O}_7)^{\text{IV-V}} \quad 0,40 \text{ et } 0,60$$

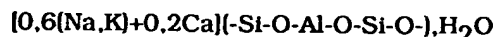
$$\text{Ca}(\text{H}_3\text{SiO}_4)_2 / (\text{Si}_2\text{O}_5\text{Al}_2\text{O}_7)^{\text{IV-V}} \quad 0,60 \text{ et } 0,40$$

et

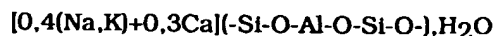
$$[(\text{Na}_2, \text{K}_2)(\text{H}_3\text{SiO}_4)_2 + \text{Ca}(\text{H}_3\text{SiO}_4)_2] / (\text{Si}_2\text{O}_5\text{Al}_2\text{O}_7)^{\text{IV-V}} = 1,0$$

Le durcissement par activation alcaline du ciment géopo-

lymère correspond à la formation d'un géopolymère de
type (Ca, Na, K)-poly(sialate-siloxo) de formule variant entre



et

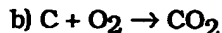


FR 2 669 918 - A1



Procédé d'obtention d'un ciment géopolymère, sans émanation de gaz carbonique CO₂, et produits obtenus par ce procédé.

La présente invention concerne un procédé d'obtention d'un ciment qui, au cours de sa fabrication, a un dégagement très réduit de gaz carbonique CO₂. Tous les ciments hydrauliques sont à base de ciment portland et de chaux obtenus par calcination de carbonate de calcium. Pour le ciment portland, la réaction peut s'écrire ainsi:



Ainsi la fabrication de 1 tonne de clinker s'accompagne de la production de 0,55 tonnes de CO₂ provenant de la réaction chimique et de 0,35 à 0,40 tonnes de CO₂ résultant de la dépense en énergie. Pour simplifier, on peut admettre que lorsque l'on fabrique 1 tonne de clinker, on produit 1 tonne de gaz carbonique CO₂. La production mondiale de ciment ayant été en 1987 de 1,035 milliards de tonnes, l'activité cimentière s'est donc accompagnée par le rejet dans l'atmosphère de plus de 1 milliard de tonnes de gaz CO₂, soit pratiquement 5% du CO₂ produit par l'activité humaine, ou encore l'équivalent de la totalité du gaz CO₂ généré par un pays comme le Japon.

Or, comme chacun le sait maintenant, l'augmentation constante du gaz CO₂ dans l'atmosphère est responsable du changement de climat et du réchauffement par effet de serre. Il devient donc important de proposer des ciments dont le mode de production s'accompagne de quantité moindre ou nulle de gaz CO₂.

Cependant, le remplacement du mode de fabrication ne doit pas changer les caractéristiques des produits et leur emploi dans la préparation des bétons. Ces nouveaux ciments doivent pouvoir se comparer favorablement avec les meilleurs ciments portland. Ils doivent avoir les mêmes résistances mécaniques, ou si possible meilleures, des temps de prise et de durcissement identiques, ou si possible plus rapides. En un mot, ces nouveaux ciments doivent également apporter une innovation pour l'utilisateur, afin de pouvoir être accepté plus favorablement.

Le gaz CO₂ provenant essentiellement de la calcination du carbonate de calcium, les nouveaux ciments ne doivent pas être basés sur l'hydratation des ions Ca⁺⁺, mais plutôt sur la réactivité des ions Na⁺ et/ou K⁺.

Dans le cadre de la présente invention les ciments géopolymères obtenus résultent d'une réaction de polycondensation minérale par activation alcaline, dite géopolymérisation, par opposition aux liants traditionnels hydrauliques dans lesquels le durcissement est le résultat d'une hydratation des aluminates de calcium et des silicates de calcium. Le moyen d'investigation utilisé est le spectre de Résonance Magnétique Nucléaire, MAS-NMR pour ²⁷Al. Les produits résultant de la réaction de

géopolymérisation, comme préconisé dans la présente invention, possède un pic unique à 55 ppm, caractéristique de la coordination Al(IV), alors que les composés d'hydratation obtenus dans les liants hydrauliques traditionnels ont eux un pic à 0 ppm, caractéristique de la coordination Al(VI), c'est à dire de l'hydroxy-aluminate de calcium.

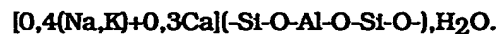
Le spectre MAS-NMR de ^{29}Si permet également de faire une différenciation très nette entre les géopolymères et les liants hydrauliques. Si on représente le degré de polymérisation du tétraèdre SiO_4 par Q_n ($n=0,1,2,3,4$), on peut faire la distinction entre les monosilicates (Q_0), les disilicates (Q_1), les groupes de silicate (Q_2), les silicates greffés (Q_3) et les silicates faisant partie d'un réseau tridimensionnel (Q_4). Ces degrés de polymérisation sont caractérisés en MAS-NMR du ^{29}Si par les pics suivants: (Q_0) de -68 à -76 ppm; (Q_1) de -76 à -80; (Q_2) de -80 à -85 ppm; (Q_3) de -85 à -90 ppm; (Q_4) de -91 à -130 ppm. Les pics caractérisant les géopolymères se trouvent dans la zone -85 à -100 ppm et correspondent au réseau tridimensionnel (Q_4) caractéristique des poly(sialates) et poly(sialate-siloxo). Au contraire, les résultats de l'hydratation des liants hydrauliques conduisant au silicate de calcium hydraté C-S-H (selon la terminologie employée dans la chimie des ciments) produisent des pics se situant dans la zone -68 à -85 ppm soit le monosilicate (Q_0) ou le disilicate (Q_1)(Q_2); (voir par exemple J. Hjorth, Cement and Concrete Research, Vol. 18, nr.4, 1988 et J.Skibsted, Geopolymer '88, Session nr.7, Université de Compiègne, 1988).

Selon la terminologie en vigueur pour les géopolymères (voir par exemple Geopolymer '88, Volume 1, Actes du Congrès Geopolymer '88, Université de Technologie, Compiègne France), le ciment géopolymère de la présente invention correspond à un géopolymère de type

(Ca,Na,K)-poly(sialate-siloxo) de formule variant entre



et



Les compositions minérales géopolymériques selon la présente invention, permettant l'obtention d'un ciment géopolymère, comprennent essentiellement trois éléments réactifs.

Le premier réactif est un oxyde alumino-silicate de formule



obtenu par calcination d'un matériau kaolinitique, la dite calcination est conduite de telle sorte que le dit oxyde alumino-silicate possède un spectre d'analyse en Résonance Magnétique Nucléaire MAS-NMR pour ^{27}Al ayant en supplément des deux résonances principales à 20 ± 5 ppm, coordination Al(V), et 50 ± 5 ppm, coordination Al(IV), une

résonance secondaire à 0±5ppm de beaucoup plus faible intensité, coordination Al(VI). Nous adopterons, dans ce qui suit, la notion de coordination mixte Al(IV-V) pour cet oxyde $\{9[\text{Si}_2\text{O}_5, \text{Al}_2\text{O}_3], [\text{Si}_2\text{O}_5, \text{Al}_2(\text{OH})_3]\}$, ou pour simplifier dans ce qui suit $(\text{Si}_2\text{O}_5, \text{Al}_2\text{O}_3)^{\text{IV-V}}$.

- 5 Le second réactif est une melilite alcaline $(\text{Ca}, \text{Na}, \text{K})_2[(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+}, \text{Al}, \text{Si})_3\text{O}_7]$. Elle sera essentiellement caractérisée, sous l'action d'une attaque alcaline, par son aptitude à générer la formation d'un disilicate de sodium et/ou de potassium, soluble dans l'eau, $(\text{Na}_2, \text{K}_2)(\text{H}_3\text{SiO}_4)_2$.

- 10 Le troisième réactif est une melilite de calcium $\text{Ca}_2[(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+}, \text{Al}, \text{Si})_3\text{O}_7]$. Elle sera essentiellement caractérisée, sous l'action d'une attaque alcaline, par son aptitude à générer, la formation de silicate de calcium faiblement basique, c'est à dire ayant un rapport atomique Ca/Si inférieur à 1, de préférence proche de 0,5. Cette caractérisation sera établie en utilisant la Spectrométrie Photoélectronique aux Rayons X (X.p.s.) et par l'analyse des rapports $\text{Ca}_{2p}/\text{Si}_{2p}$ comme il est indiqué par M. Regourd, Phil. Trans.
15 Royal Society London, A.310, pages 85-92 (1983).

- On a proposé dans le passé des liants et ciments possédant un durcissement rapide et basés sur des réactions géopolymériques, donc également pauvre en gaz CO_2 dégagé. Ainsi par exemple le brevet Davidovits/Sawyer US 4,509,985 et son équivalent européen EP 153,097 décrivent des compositions géopolymériques permettant la réalisation de
20 mortier à durcissement rapide. Comme il est également décrit dans la demande de brevet français FR 90.10958 concernant un procédé d'obtention d'un liant géopolymère permettant la stabilisation, la solidification et la consolidation de déchets toxiques, déposé par le demandeur de la présente, le silicate alcalin le plus réactif est celui sous la forme de disilicate de potassium $\text{K}_2(\text{H}_3\text{SiO}_4)_2$ en poudre.

- 25 Dans le prix de revient des compositions minérales géopolymériques décrites dans les formulations antérieures, la partie la plus onéreuse est celle allouée au disilicate de potassium $\text{K}_2(\text{H}_3\text{SiO}_4)_2$. Il était donc très important de pouvoir diminuer très sensiblement le prix de revient de ce produit très onéreux, afin de pouvoir produire un ciment géopolymère dont le prix puisse être comparable à celui du ciment portland,
30 sans perdre l'avantage fondamental résultant d'un procédé ne générant pas de gaz CO_2 . C'est le principal objectif de la présente invention qui décrit un procédé permettant l'obtention d'un ciment géopolymère, sans émanation de gaz CO_2 , le dit ciment étant obtenu à partir d'une composition minérale géopolymérique, en poudre, contenant:

- a) un oxyde alumino-silicate $\{9[\text{Si}_2\text{O}_5, \text{Al}_2\text{O}_3], [\text{Si}_2\text{O}_5, \text{Al}_2(\text{OH})_3]\}$, ou pour
35 simplifier dans ce qui suit: $(\text{Si}_2\text{O}_5, \text{Al}_2\text{O}_3)^{\text{IV-V}}$, ayant le cation Al en coordination (IV-V) comme déterminé par le spectre d'analyse en Résonance Magnétique Nucléaire MAS-NMR pour ^{27}Al ;

b) une melilite vitreuse alcaline de sodium et/ou de potassium



c) une melilite vitreuse de calcium $\text{Ca}_2[(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+}, \text{Al}, \text{Si})_3\text{O}_7]$

Pendant l'activation alcaline du dit ciment géopolymère, il se forme in situ un disilicate
 5 alcalin, de sodium et/ou de potassium, $(\text{Na}_2, \text{K}_2)(\text{H}_3\text{SiO}_4)_2$ et un disilicate de calcium $\text{Ca}(\text{H}_3\text{SiO}_4)_2$, de tel sorte que les rapports molaires entre les éléments réactifs, $(\text{Si}_2\text{O}_5, \text{Al}_2\text{O}_2)^{\text{IV-V}}$, $(\text{Na}_2, \text{K}_2)(\text{H}_3\text{SiO}_4)_2$, $\text{Ca}(\text{H}_3\text{SiO}_4)_2$, soient égaux ou compris entre

$$\{(\text{Na}_2, \text{K}_2)(\text{H}_3\text{SiO}_4)_2\} / (\text{Si}_2\text{O}_5, \text{Al}_2\text{O}_2)^{\text{IV-V}} \quad 0,40 \text{ et } 0,60$$

$$\text{Ca}(\text{H}_3\text{SiO}_4)_2 / (\text{Si}_2\text{O}_5, \text{Al}_2\text{O}_2)^{\text{IV-V}} \quad 0,60 \text{ et } 0,40$$

10 et

$$\{(\text{Na}_2, \text{K}_2)(\text{H}_3\text{SiO}_4)_2 + \text{Ca}(\text{H}_3\text{SiO}_4)_2\} / (\text{Si}_2\text{O}_5, \text{Al}_2\text{O}_2)^{\text{IV-V}} = 1,0$$

Dans le cas du disilicate de calcium $\text{Ca}(\text{H}_3\text{SiO}_4)_2$ et du disilicate de potassium $\text{K}_2(\text{H}_3\text{SiO}_4)_2$ nous avons les rapports suivants:

$$\text{K}_2(\text{H}_3\text{SiO}_4)_2 / (\text{Si}_2\text{O}_5, \text{Al}_2\text{O}_2)^{\text{IV-V}} \text{ compris entre } 0,40 \text{ et } 0,60$$

$$15 \quad \text{Ca}(\text{H}_3\text{SiO}_4)_2 / (\text{Si}_2\text{O}_5, \text{Al}_2\text{O}_2)^{\text{IV-V}} \text{ compris entre } 0,60 \text{ et } 0,40.$$

En d'autres termes la somme du nombre de moles de disilicate de calcium, $\text{Ca}(\text{H}_3\text{SiO}_4)_2$, et du nombre de moles de disilicate de potassium, $\text{K}_2(\text{H}_3\text{SiO}_4)_2$, est égale
 au nombre de moles de l'oxyde alumino-silicate $(\text{Si}_2\text{O}_5, \text{Al}_2\text{O}_2)$. Cet oxyde alumino-
 silicate $(\text{Si}_2\text{O}_5, \text{Al}_2\text{O}_2)$ détermine toutes les conditions réactionnelles des compositions
 20 minérales géopolymériques. Il réagira avec un disilicate alcalin ou alcalino-terreux pour
 former, après géopolymérisation, un composé $\{\text{Si}_2\text{O}_5, \text{Al}_2\text{O}_2, \text{Si}_2\text{O}_5, (\text{K}_2\text{O}, \text{CaO})\}$, soit le
 (K,Ca)-poly(sialate-siloxo), c'est à dire de formule comprise entre



et

$$25 \quad (0,4\text{K}+0,3\text{Ca})(-\text{Si}-\text{O}-\text{Al}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-).$$

L'oxyde $(\text{Si}_2\text{O}_5, \text{Al}_2\text{O}_2)^{\text{IV-V}}$ réagit tout d'abord avec le disilicate le plus soluble qui
 est toujours le disilicate alcalin $(\text{Na}_2, \text{K}_2)(\text{H}_3\text{SiO}_4)_2$. La quantité de disilicate de calcium
 intervenant dans la réaction géopolymérique est déterminée essentiellement par la
 quantité de disilicate alcalin. Si la somme des moles de ces disilicates est supérieure à
 30 1, la partie non réagissante sera celle qui est la moins soluble, c'est à dire le disilicate
 de calcium.

Cependant, ce sont les ions calcium Ca^{++} qui déterminent la vitesse de
 durcissement, en rendant moins solubles les gels géopolymériques alcalins, la vitesse de
 durcissement optimale étant atteinte lorsque ces ions Ca^{++} sont intégrés dans la
 35 structure géopolymère. Si la quantité d'alcalin Na^+ et/ou K^+ est importante, il faudra
 une plus grande quantité d'ion Ca^{++} pour aboutir à la même vitesse de durcissement.
 Par contre, si la quantité de disilicate alcalin $(\text{Na}_2, \text{K}_2)(\text{H}_3\text{SiO}_4)_2$ est trop faible, la

dissolution du disilicate de calcium $\text{Ca}(\text{H}_3\text{SiO}_4)_2$ sera réduite, et le durcissement rapide à 20°C ne s'effectuera pas non plus, et les résistances mécaniques seront plus faibles.

On trouve également dans l'état antérieur de la technique des compositions minérales, en poudre. Ainsi le brevet Heitzmann US 4,642,137 revendique des
5 compositions minérales comprenant entre autres parties, un mélange contenant du silicate de potassium et de l'hydroxyde de potasse. Pour l'homme de l'art, le terme "silicate de potassium" employé dans ce brevet Heitzmann US 4,642,137 signifie le silicate de potassium industriel, en poudre, correspondant à la formule $\text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, soluble dans l'eau et permettant de réaliser des liants et colles ayant
10 les mêmes propriétés que les "verres solubles" ou silicate alcalins en solution.

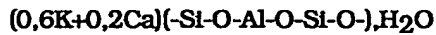
On a également préconisé de remplacer la totalité du silicate de potassium en solution ou en poudre, par un mélange de silice amorphe (par exemple la fumée de silice) et d'hydroxyde de potassium comme dans le second brevet Heitzmann US 4,640,715.; la fumée de silice et d'autres silices amorphes peuvent facilement se
15 transformer en silicate de potassium ou de sodium, à température modérée, voire même ambiante. Au contraire, dans le cadre de l'invention, on fabrique tout d'abord une melilite alcaline $(\text{Ca}, \text{Na}, \text{K})_2[(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+}, \text{Al}, \text{Si})_3\text{O}_7]$ vitreuse ayant une granulométrie moyenne de 10 microns. L'activation alcaline libère ensuite, in situ, la phase disilicate alcalin hydraté $(\text{Na}_2, \text{K}_2)(\text{H}_3\text{SiO}_4)_2$.

20 Afin d'assurer une réactivité optimale de cette melilite alcaline $(\text{Ca}, \text{Na}, \text{K})_2[(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+}, \text{Al}, \text{Si})_3\text{O}_7]$, celle-ci est trempée, à l'air ou à l'eau, selon les techniques connues dans les industries similaires, comme par exemples la granulation des laitiers de haut-fourneau, ou la trempe des frites alcalines utilisées dans la fabrication des émaux.

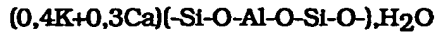
25 Les matières premières servant à fabriquer la melilite alcaline vitreuse sont les alumino-silicates alcalins naturels, comme par exemple les argiles, les micas (moscovite, biotite), les pouzzolanes, ainsi que les feldspaths, feldspathoïdes et zéolites. On pourra également utiliser toute association de matériaux siliceux, alumineux, naturels ou artificiels, avec des déchets industriels riches en produits alcalins.

30 Le procédé selon la présente invention ne doit pas être confondu avec la fabrication d'un ciment composé dans lequel les produits mentionnés ci-dessus sont simplement ajoutés à un ciment, ordinairement du ciment portland ou à base de laitier de haut fourneau. En effet, dans le cadre de la présente invention, les alumino-silicates alcalins naturels ou synthétiques, dénommés par les cimentiers sous les termes de cendres
35 volantes, pouzzolanes et matières à caractères pouzzolaniques, sont soumis à un traitement thermique entre 900°C et 1300°C, afin de fabriquer la melilite vitreuse alcaline.

Lorsque la dite melilite alcaline est du type potassique, le dit disilicate alcalin est le disilicate de potassium $K_2(H_3SiO_4)_2$; le ciment géopolymère correspond à la formation d'un géopolymère de type (Ca,K)-poly(silicate-siloxo) de formule variant entre



5 et



Lorsque la dite melilite alcaline est du type sodique, le dit disilicate alcalin est le disilicate de sodium $Na_2(H_3SiO_4)_2$; le ciment géopolymère correspond à la formation d'un géopolymère de type (Ca,Na)-poly(silicate-siloxo) de formule variant entre



et



Le disilicate de calcium $Ca(H_3SiO_4)_2$ sera produit, à l'état naissant, dans le liant, après l'addition de l'eau nécessaire à la solubilisation des différents réactifs en poudre.

15 La matière de départ est une melilite de calcium basique, solution solide contenant la wollastonite $Ca(SiO_3)$, la gehlenite $(2CaO.Al_2O_3.SiO_2)$, l'akermanite $(2CaO.MgO.SiO_2)$. Lorsque les grains de ces matières sont mis en contact avec une solution alcaline (NaOH ou KOH) il se produit très rapidement une désorption de CaO de telle sorte que le rapport atomique Ca/Si devient inférieur à 1 et tend vers 0,5 pour les silicates basiques
20 initialement de rapport Ca/Si égal ou inférieur à 2, comme la wollastonite, la gehlenite, l'akermanite.

Le laitier de haut fourneau contient essentiellement de la melilite de calcium et convient donc très bien. De plus, comme on peut le suivre par la spectrométrie photoélectronique aux Rayons X (X.p.s.), comme indiqué plus haut, cette attaque
25 alcaline du silicate basique produit un silicate faiblement basique de rapport atomique Ca/Si=0,5, soit précisément le disilicate de calcium $Ca(H_3SiO_4)_2$. Ce processus est très régulier et peut être complet en 30 minutes, à la température ambiante.

Le laitier de haut fourneau est un sous-produit de l'industrie métallurgique. Son utilisation dans les ciments géopolymères ne génère pas de CO_2 . En 1984, en France, la
30 production totale de laitier était de 10 millions de tonnes, chiffre que l'on doit comparer à la production de clinker portland pour la même année en France, soit 22 millions de tonnes. Il existe donc suffisamment de laitier pour remplacer tout ou en partie les besoins en ciment portland.

La réaction géopolymérique utilisée dans la présente invention ne doit pas être
35 confondue avec la simple activation alcaline des liants hydrauliques, ou l'action d'accélérateur de prise des alcalis sur les ciments portlands et autres liants hydrauliques.

En effet, la simple action des alcalis, NaOH ou KOH, sur les ciments portlands ou le laitier de haut fourneau, se traduit par la production des silicates de calcium hydratés, comme mentionné plus haut. Au contraire de ce qui se passe dans la présente invention, ces silicates hydratés cristallisent pour former le C-S-H, constituant principal
 5 des ciments calciques hydrauliques. Le C-S-H est un monosilicate et/ou un bisilicate, c'est à dire que les tétraèdres SiO_4 qui le constituent appartiennent à la catégorie (Q0), (Q1) et éventuellement (Q2). Au contraire, la géopolymérisation conduit à la formation de tétraèdres SiO_4 de type (Q4), comme déterminé par le spectre d'analyse en Résonance Magnétique Nucléaire MAS-NMR pour ^{29}Si .

10 Dans le cas des laitiers de haut-fourneau, les alcalis ne sont pas des accélérateurs de prise, mais développent l'hydraulicité latente des laitiers. L'accélérateur de durcissement est en général la température, ou l'addition de ciment portland, comme par exemple dans le cas du brevet Forss US 4,306,912 qui décrit l'utilisation d'un ciment à base de laitier, de ciment portland ou de chaux et d'un accélérateur alcalin
 15 comme NaOH et les carbonates de sodium et ou de potassium. Il n'est pas fait mention d'addition de melilite vitreuse alcaline produisant, in-situ, le disilicate alcalin $(\text{Na}_2, \text{K}_2)(\text{H}_3\text{SiO})_2$.

L'analyse scientifique à l'aide de la Résonance Magnétique Nucléaire MAS-NMR pour ^{27}Al montre que les ciments hydrauliques au laitier résultent de l'hydratation des
 20 aluminates, silicates et silico-aluminates de calcium, avec formation soit de gehlenite hydratée $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ou d'aluminate de calcium hydratée $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ dans lesquels le cation Al est en coordination Al(VI). Le spectre MAS-NMR pour ^{29}Si montrent que les tétraèdres SiO_4 sont en majorité du type (Q0), (Q1), (Q2), caractérisant le C-S-H.

25 De même un mélange comprenant l'oxyde alumino-silicate $(\text{Si}_2\text{O}_5, \text{Al}_2\text{O}_2)^{\text{IV-V}}$, du laitier, et des alcalis KOH, NaOH, ne constitue pas un liant minéral géopolymérique selon la présente invention. Un mortier réalisé avec ce mélange et de l'eau, ne durcit pas à 20°C avant 24 heures. Ce type de réaction est décrite dans les brevets antérieurs du demandeur. Ainsi les brevets Davidovits FR 2.464.227 et FR 2.489.290 indiquent que si
 30 l'oxyde $(\text{Si}_2\text{O}_5, \text{Al}_2\text{O}_2)^{\text{IV-V}}$ n'est pas masqué par une solution de polysilicate, contre l'attaque des bases fortes KOH, NaOH, il se forme un poly(sialate) simple du type de l'Hydroxysodalite qui précipite sans fonction liante. L'Hydroxysodalite ne constitue un liant que dans les pâtes céramiques, avec très peu d'eau et lorsque le matériau est comprimé, comme revendiqué dans les brevets Davidovits FR 2.346.121 et 2.341.522.

35 Dans le cadre de l'invention, la partie de melilite de calcium non transformée en disilicate de calcium lors de l'attaque alcaline, ou celle qui n'a pas pu participer à la réaction de géopolymérisation une fois que le rapport $\text{K}_2(\text{H}_3\text{SiO}_4)_2 + \text{Ca}(\text{H}_3\text{SiO}_4)_2$ sur

($\text{Si}_2\text{O}_5, \text{Al}_2\text{O}_3$)^{IV-V} a atteint la valeur de 1, ces silicates et aluminosilicates s'hydrateront selon le mécanisme connu en vigueur pour les silicates de calcium constituant les ciments hydrauliques. On obtient alors, en plus du géopolymère (K,Ca)(-Si-O-Al-Si-O-) la formation de gehlenite hydratée, de C-S-H, d'aluminate de calcium
 5 hydratée, et d'autres silicates de magnésie.

L'analyse par spectrométrie en Résonance Magnétique Nucléaire indiquera pour MAS-NMR de ^{27}Al , la présence à la fois de pics correspondant à la coordination Al(IV) et Al(VI). En général, dans le cadre de la présente invention la concentration en Al(IV) est 4 à 6 fois supérieure à celle de Al(VI). Elle pourra descendre si dans le mélange on ajoute
 10 d'autres charges silico-alumineuses, ou alumineuses, mais, même dans ce cas, le rapport entre la concentration en Al(IV) sur la concentration en Al(VI) sera

$$\text{Al(IV)} / \text{Al(VI)} \geq 1.$$

Dans le spectre MAS-NMR de ^{29}Si , ces mêmes silicates de calcium basiques conduiront à la présence à la fois de tétraèdres SiO_4 (Q4), (Q0), (Q1), (Q2). En général,
 15 la concentration en tétraèdres SiO_4 (Q4) est 4 à 6 fois supérieure à la somme des concentrations en tétraèdres SiO_4 (Q0)+(Q1)+(Q2), et selon la nature des charges nous aurons

$$(\text{Q4}) / (\text{Q0}) + (\text{Q1}) + (\text{Q2}) \geq 1.$$

Selon les conditions technologiques de la calcination, l'aluminosilicate synthétique
 20 ($\text{Si}_2\text{O}_5, \text{Al}_2\text{O}_3$)^{IV-V} pourra remplir son rôle tel que décrit dans la présente invention, ou il ne le pourra pas. Ainsi, si la calcination est faite à une température comprise entre 550°C et 650°C, la résonance principale du spectre MAS-NMR ^{27}Al est 0±5ppm, indiquant un déficit en Al de coordination (IV-V). Si la calcination est faite à une température supérieure à 900°C, la résonance principale du spectre MAS-NMR ^{27}Al est
 25 également 0±5ppm, indiquant également un déficit en Al de coordination (IV-V). Plus la température s'élève (1000°C-1100°C) et plus le matériau calciné contient de la mullite dont la résonance principale du spectre MAS-NMR ^{27}Al est également 0±5ppm.

Les températures idéales de calcination se situent entre 700°C et 800°C. Cependant, même à ces températures, le type de four employé sera favorable ou défavorable à la
 30 production de l'oxyde silico-aluminate [$9[\text{Si}_2\text{O}_5, \text{Al}_2\text{O}_3]$, $[\text{Si}_2\text{O}_5, \text{Al}_2(\text{OH})_3]$] préconisé dans cette invention. Ainsi, la calcination en four fixe, permettant de conserver pendant toute la calcination une pression de vapeur d'eau suffisante, livre le matériau réactif possédant le spectre MAS-NMR désiré, alors que la technique rapide de calcination, telle qu'elle est habituellement employée en cimenterie à l'aide de four tournant, conduit à
 35 un déficit en Al de coordination (IV-V).

En général les produits industriels connus sous les noms de kaolins calcinés basse température ou haute température, destinés à l'industrie papetière, et communément

appelés métakaolin, ne conviennent pas dans le cadre de l'invention, pour les raisons expliquées ci-dessus. Il en est de même des métakaolins produits par les cimentiers, en four rotatif, par cuisson rapide. Ceci est par exemple le cas pour le brevet Heitzmann et al. US 4.842.649 dont la caractéristique et le mode de fabrication sont identifiés par

5 la norme US ASTM C618-85 sur les matériaux pouzzolaniques naturels calcinés.

La fabrication de l'oxyde alumino-silicate $(\text{Si}_2\text{O}_5, \text{Al}_2\text{O}_2)^{\text{IV-V}}$ est réalisée en traitant entre 650°C et 800°C des argiles kaolinitiques. La calcination à cette température nécessite moins de 30% en énergie, si on la compare à l'énergie dépensée pour la calcination du clinker portland. Elle ne génère que très peu de CO_2 si l'on utilise des

10 combustibles fossiles, et pas du tout de CO_2 si l'on emploie de l'électricité. Les sables kaolinitiques peuvent servir de matière première, ainsi que certaines argiles contenant à la fois de la kaolinite, de la montmorillonite et de l'illite; de même les sols latéritiques et les latérites contenant de la kaolinite. Des tests effectués sur des pyrophyllites montrent que ces matériaux sont aptes à la géopolymérisation.

15 L'homme de l'art comprendra l'intérêt d'avoir à sa disposition un procédé permettant de réduire très sensiblement la quantité de gaz CO_2 générée par la fabrication des ciments. Les ciments géopolymères, non-générateurs de gaz CO_2 , pourront être employés seuls, ou additionnés de ciment portland. Ainsi, dans un premier temps, on

20 peut très facilement concevoir l'utilisation de mélanges comprenant 50 à 90 parties de ciment portland et 10 à 50 parties de ciment géopolymère selon la présente invention. Ces mélanges réduisent déjà de 10 à 50% la quantité de gaz CO_2 résultant de la réaction de calcination du carbonate de calcium. Dans ces cas, le ciment portland réagissant par flash-set avec l'alcalinité du ciment géopolymère, il y aura lieu d'ajouter

25 un agent retardateur comme le citrate de potassium ou l'acide citrique, ou tout autre agent employé dans l'activation alcaline du ciment portland.

Bien entendu, diverses modifications peuvent être apportées par l'homme de l'art aux ciments géopolymères et au procédé qui viennent d'être décrits uniquement à titre

30 d'exemple, sans sortir du cadre de l'invention.

REVENDICATIONS

1) Procédé permettant l'obtention d'un ciment géopolymère, sans émanation de gaz
 5 CO₂, le dit ciment étant obtenu à partir d'une composition minérale géopolymérique, en poudre, contenant les trois éléments réactifs suivants:

a) un oxyde aluminosilicate $\{9[\text{Si}_2\text{O}_5, \text{Al}_2\text{O}_2], [\text{Si}_2\text{O}_5, \text{Al}_2(\text{OH})_3]\}$, ou pour
 simplifier dans ce qui suit, $(\text{Si}_2\text{O}_5, \text{Al}_2\text{O}_2)^{\text{IV-V}}$ ayant le cation Al en coordination
 (IV-V) comme déterminé par le spectre d'analyse en Résonance Magnétique
 10 Nucléaire MAS-NMR pour ²⁷Al;

b) une melilite vitreuse alcaline de sodium et/ou de potassium



c) une melilite vitreuse de calcium $\text{Ca}_2[(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+}, \text{Al}, \text{Si})_3\text{O}_7]$

2) Procédé selon la revendication 1) caractérisée en ce que pendant l'activation alcaline
 du dit ciment, il se forme in-situ un disilicate alcalin, de sodium et/ou de potassium,
 $(\text{Na}_2, \text{K}_2)(\text{H}_3\text{SiO}_4)_2$ et un disilicate de calcium $\text{Ca}(\text{H}_3\text{SiO}_4)_2$ de tel sorte que les rapports
 molaires entre les éléments réactifs $(\text{Si}_2\text{O}_5, \text{Al}_2\text{O}_2)^{\text{IV-V}}$, $(\text{Na}_2, \text{K}_2)(\text{H}_3\text{SiO}_4)_2$,
 $\text{Ca}(\text{H}_3\text{SiO}_4)_2$, soient égaux ou compris entre

$$\begin{array}{l} \frac{(\text{Na}_2, \text{K}_2)(\text{H}_3\text{SiO}_4)_2}{(\text{Si}_2\text{O}_5, \text{Al}_2\text{O}_2)^{\text{IV-V}}} \quad 0,40 \text{ et } 0,60 \\ \frac{\text{Ca}(\text{H}_3\text{SiO}_4)_2}{(\text{Si}_2\text{O}_5, \text{Al}_2\text{O}_2)^{\text{IV-V}}} \quad 0,60 \text{ et } 0,40 \end{array}$$

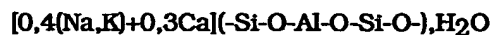
et

$$\frac{(\text{Na}_2, \text{K}_2)(\text{H}_3\text{SiO}_4)_2 + \text{Ca}(\text{H}_3\text{SiO}_4)_2}{(\text{Si}_2\text{O}_5, \text{Al}_2\text{O}_2)^{\text{IV-V}}} = 1,0$$

le durcissement par activation alcaline du dit ciment géopolymère correspond à la
 25 formation d'un géopolymère de type $(\text{Ca}, \text{Na}, \text{K})$ -poly(sialate-siloxo) de formule variant
 entre



et



30

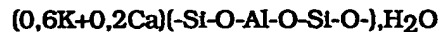
3) Procédé selon la revendication 2) caractérisé en ce que lorsque la dite melilite alcaline
 est du type sodique le dit disilicate alcalin est le disilicate de sodium $\text{Na}_2(\text{H}_3\text{SiO}_4)_2$; le
 durcissement par activation alcaline du dit ciment géopolymère correspond à la
 formation d'un géopolymère de type (Ca, Na) -poly(sialate-siloxo) de formule variant entre



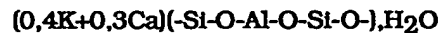
et



- 4) Procédé selon la revendication 2) caractérisé en ce que lorsque la dite melilite alcaline est du type potassique le dit disilicate alcalin est le disilicate de potassium $K_2(H_3SiO_4)_2$; le durcissement par activation alcaline du dit ciment géopolymère correspond à la formation d'un géopolymère de type (Ca,K)-poly(sialate-siloxo) de formule variant entre



et



10

- 5) Ciment géopolymère, en poudre, obtenu selon l'une quelconque des revendications 1) à 4) contenant:

- a) 100 parties en poids d'oxyde alumino-silicate $\{9[Si_2O_5,Al_2O_2].[Si_2O_5,Al_2(OH)_3]\}$, ou pour simplifier, $(Si_2O_5,Al_2O_2)^{IV-V}$, ayant le cation Al en coordination (IV-V) comme déterminé par le spectre d'analyse en Résonance Magnétique Nucléaire MAS-NMR pour ^{27}Al ,

15

et

- b) 30 à 100 parties en poids de melilite alcaline vitreuse $(Ca,Na,K)_2[(Mg,Fe^{2+},Al,Si)_3O_7]$ de granulométrie moyenne 10 microns

20

et

- c) 30 à 100 parties en poids de melilite calcique vitreuse $Ca_2[(Mg,Fe^{2+},Al,Si)_3O_7]$ de granulométrie moyenne 10 microns.

- 6) Ciment géopolymère obtenu selon la revendications 5), caractérisé en ce que, après activation alcaline et durcissement, le cation Al est entièrement en coordination (IV) comme déterminé par le spectre d'analyse en Résonance Magnétique Nucléaire MAS-NMR pour ^{27}Al , et le degré de polymérisation du tétraèdre SiO_4 est (Q4) comme déterminé par le spectre MAS-NMR pour ^{29}Si .

25

- 7) Ciment géopolymère selon la revendication 6), , caractérisé en ce que, après activation alcaline et durcissement, le rapport entre la concentration en cation Al de coordination (IV) et la concentration en cation Al de coordination (VI) est:

$$Al(IV)/Al(VI) \geq 1.$$

- comme déterminé par le spectre d'analyse en Résonance Magnétique Nucléaire MAS-NMR pour ^{27}Al ,

35

et le rapport entre la concentration en tétraèdre SiO_4 (Q4) et la concentration en tétraèdre SiO_4 (Q0)+(Q1)+(Q2) est:

$$(\text{Q4})/(\text{Q0})+(\text{Q1})+(\text{Q2}) \geq 1.$$

comme déterminé par le spectre d'analyse en Résonance Magnétique Nucléaire

5 MAS-NMR pour ^{29}Si .

8) Ciment composé, en poudre, contenant:

a) 50 à 90 parties en poids de ciment portland

et

10 b) 10 à 50 parties en poids de ciment géopolymère selon l'une quelconque des revendications 5) à 7).

DERWENT-ACC-NO: 1992-252255

DERWENT-WEEK: 199231

COPYRIGHT 2006 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Geo-polymeric cements made without evolution
of carbon di:oxide - comprising powder mixt. of
aluminosilicate oxide, alkaline sodium or potassium complex and
calcium complex

INVENTOR: DAVIDOVITS, J

PATENT-ASSIGNEE: DAVIDOVITS J[DAVII]

PRIORITY-DATA: 1990FR-0015144 (December 4, 1990)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE
PAGES MAIN-IPC		
FR 2669918 A1	June 5, 1992	N/A
013 C04B 007/32		

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO
APPL-DATE		
FR 2669918A1	N/A	1990FR-0015144
December 4, 1990		

INT-CL (IPC): C04B007/32, C04B012/00

ABSTRACTED-PUB-NO: FR 2669918A

BASIC-ABSTRACT:

Geopolymeric cements made without liberation of CO₂ gas are obtd.
from a powdered mineral geopolymeric compsn. contg. as reactive elements (i)
an alumino-silicate oxide (9(Si₂O₅.Al₂O₂), (Si₂O₅.Al₂(OH)₃)), or in
simplified form (Si₂O₅, Al₂O₂) IV-V having the Al cation in (IV-V) coordination
as determined by Nuclear Magnetic Resonance spectrum analysis MAS-NMR
for ²⁷Al;

(ii) a glassy alkaline Na and/or K melilite $(Ca, Na, K)_2((Mg, Fe^{2+}, Al, Si)_3O_7)$; and (iii) a glassy Ca melilite $Ca_2((Mg, Fe^{2+}, Al, Si)_3O_7)$.

Pref. cement compsn. comprises 100 pts. wt. component (i), 30-100 pts. wt. component (ii) with an average particle size of 10 microns, and 30-100 pts. wt. component (iii) with an average. particle size of 10 microns. The cements may be used in conjunction with Portland cement esp. to give a powdered cement compsn. comprising 50-90 pts. wt. Portland cement and 10-50 pts. wt. of the geopolymer cement (claimed).

USE/ADVANTAGE - The cements can be used in the same way as conventional Portland cements and give similar or higher strength prods. in about the same or shorter hardening times, but do not evolve the large amts. of CO₂ gas into the atmos. which occurs during the prodn. of Portland cement by calcination of CaCO₃. The new cements are thus more environmentally benign than previous hydraulic cemen

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS: GEO POLYMERISE CEMENT MADE EVOLVE CARBON DI OXIDE
COMPRISE POWDER
MIXTURE ALUMINOSILICATE OXIDE ALKALINE SODIUM POTASSIUM
COMPLEX
CALCIUM COMPLEX

DERWENT-CLASS: L02

CPI-CODES: L02-C03;

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C1992-112472